

MIZUNO et al January 15,2004 BSKB, LLD 703-2058000 1403-0261P 10F1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 1月16日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-008264

[ST. 10/C]:

[JP2003-008264]

出 願 人

Applicant(s):

住友ゴム工業株式会社

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年12月 3日

今井康



【書類名】

特許願

【整理番号】

JP-13795

【提出日】

平成15年 1月16日

【あて先】

特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】

COSL 9/00

【発明の名称】

ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤ

【請求項の数】

4

【発明者】

【住所又は居所】

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴムエ

業株式会社内

【氏名】

水野 洋一

【発明者】

【住所又は居所】

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴムエ

業株式会社内

【氏名】

大槻 洋敏

【発明者】

【住所又は居所】

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴムエ

業株式会社内

【氏名】

平山 道夫

【発明者】

【住所又は居所】

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴムエ

業株式会社内

【氏名】

石田 博一

【特許出願人】

【識別番号】

000183233

【氏名又は名称】 住友ゴム工業株式会社

ページ: 2/E

【代理人】

【識別番号】

100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】

朝日奈 宗太

【電話番号】

06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】

100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

001627

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9300185

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 天然ゴムおよび/またはイソプレンゴムからなるゴム成分100重量部、(B) 硫黄 $4\sim6$ 重量部、(C) レゾルシンまたはその誘導体を含む樹脂 $0.5\sim2.0$ 重量部、(D) メチレン基を供与し得る化合物 $0.5\sim2.0$ 重量部、および(E) コバルト金属塩からなるゴム組成物。

【請求項2】 さらに、(F)ヨウ素吸着量が $70\sim120$ (g/kg)であり、ジブチルフタレート吸油量が $70\sim125$ (10^{-5} m 3 /kg)であるカーボンブラックを、ゴム成分(A)100重量部に対して $50\sim70$ 重量部含有する請求項1記載のゴム組成物。

【請求項3】 (E) コバルトの含有量が、ゴム成分(A) 100重量部に対して0.05~0.2重量部である請求項1または2記載のゴム組成物。

【請求項4】 ブレーカーエッジ部に、請求項1、2または3記載のゴム組成物からなるストリップを配する空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゴム組成物および空気入りタイヤに関し、詳しくは耐久性に優れた ブレーカーエッジ用のゴム組成物、およびそのようなゴム組成物からなるブレー カーエッジを有する空気入りタイヤに関する。

[0002]

【従来の技術】

近年、タイヤ寿命を延長することが強く要求されており、トレッドゴムの耐摩 耗性改善およびタイヤのトレッド幅拡大などが進んでいる。これに伴い、タイヤ の発熱性が上昇して、様々な問題が生じている。特に、ブレーカーエッジゴムが 硬化することによって、ブレーカーエッジ部でスチールコードと剥がれたり、ブ レーカーエッジゴムの破断伸び性能が低下してブレーカーエッジゴムが破壊され てしまい、タイヤがバースト現象を起こしやすくなる。

[0003]

従来のブレーカーエッジ用配合では、スチールコードとの接着性、発熱性など を重視して硫黄を多量に配合している。しかし、硫黄を多量に配合すると熱的な 疲労に対して架橋が進み、物性が著しく低下する。

[0004]

また、ブレーカーエッジゴムはタイヤの機械的な疲労に加えて、とくに熱的な 疲労を非常に強く受ける。実際に市場を走行したブレーカーエッジゴムの物性を 調査すると、弾性率の上昇が著しく、とくに破断伸び性能が大きく低下している

[0005]

その改善手法としては、トレッドゴムの発熱性を低下させることが有効であるが、耐摩耗性改善の要求により難しくなっている。他にトレッドをキャップ部/ベース部の2層構造にしてベース部に発熱性の低いゴムを採用する技術が一般的である。しかし、通常、発熱性の低いゴムは補強性が低く、摩耗末期に露出すると耐摩耗性の低下、摩耗外観不良(チッピング)や溝底でのクラックなどが発生してしまう。そのため、摩耗しても表面に露出してこない程度の量しか使えず、発熱性を低下する効果は小さい。

[0006]

そこで、これらの発熱性の高いトレッドゴムおよび発熱性の高い構造に対して耐久性を有するブレーカー用のゴム配合を採用することが急務である。このようなゴム配合としては、たとえば、ゴム成分にノボラック樹脂とメチレン基を供与し得る化合物とを配合したゴム組成物が開発されているが(特許文献1参照)、レゾルシン系樹脂およびメチレン基を供与し得る化合物を配合したゴム組成物のような剛性、発熱性、物性変化の良好なバランスが得られなかった。

[0007]

【特許文献1】

特許第3135650号公報

[0008]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、スチールおよびテキスタイルとの接着性に優れるレゾルシン系樹脂 およびメチレン基を供与し得る供与体を適量配合することによって、熱疲労によ る弾性率の上昇が少なく、物性変化が抑制され、耐久性が大幅に改善されたゴム 組成物を提供することを目的とする。

[0009]

また、本発明は、このようなゴム組成物からなるブレーカーエッジを有する空 気入りタイヤを提供することを目的とする。

[0010]

【課題を解決するための手段】

このような背景下で、レゾルシン系樹脂およびメチレン基を供与し得る化合物 を添加することによって、物性変化、硬度上昇を防ぐことを見出した。それに併 せて硫黄の量、カーボンブラックのタイプと量、コバルトの量を規定することに よって、ブレーカーエッジゴムの物性変化を抑制しながら、発熱性、剛性、接着 性のバランスに優れるゴム組成物を見出し、本発明にいたった。

[0011]

すなわち、本発明は、(A)天然ゴムおよび/またはイソプレンゴムを主成分とするゴム成分 100 重量部、(B)硫黄 $4\sim6$ 重量部、(C)レゾルシンまたはその誘導体を含む樹脂 $0.5\sim2.0$ 重量部、(D)メチレン基を供与し得る化合物 $0.5\sim2.0$ 重量部、および(E)コバルト金属塩からなるゴム組成物に関する。

[0012]

前記ゴム組成物は、さらに、(F)ヨウ素吸着量が $70\sim120$ (g/kg)であり、ジブチルフタレート(DBP)吸油量が $70\sim125$ (10^{-5} m 3 /kg)であるカーボンブラックを、ゴム成分(A)100重量部に対して $50\sim7$ 0重量含有することが好ましい。

[0013]

前記ゴム組成物は、コバルトの含有量がゴム成分(A) 100 重量部に対して $0.05\sim0.2$ 重量部であることが好ましい。

[0014]

また、本発明は、ブレーカーエッジ部に、前記ゴム組成物からなるストリップ を配する空気入りタイヤに関する。

[0015]

【発明の実施の形態】

本発明のゴム組成物は、(A)ゴム成分、(B)硫黄、(C)レゾルシン系樹脂、(D)メチレン基を供与し得る化合物、および(E)コバルト金属塩からなる。

[0016]

本発明のゴム組成物の発熱性を考慮すると、ゴム成分(A)は、天然ゴムおよび/またはポリイソプレンゴムを主成分とする。本発明において、「天然ゴムおよび/またはポリイソプレンゴムを主成分とする」とは、ゴム成分中に天然ゴムおよび/またはポリイソプレンゴムを90重量%以上含有することを意味する。より好ましくは、ゴム成分中に天然ゴムおよび/またはポリイソプレンゴムを95重量%以上含有する。90重量%未満ではスチールとの接着性が劣り、発熱性が高くなる。

[0017]

ゴム成分(A)は、天然ゴム、ポリイソプレンゴムのほかにも、副成分として、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴムなどのジエン系ゴムを含有することができる。

$[0\ 0\ 1\ 8]$

硫黄(B)は、ゴム成分(A)100重量部に対して4~6重量部配合される。好ましくは4.5~5.8重量部配合される。4重量部より少ないと発熱性および接着性が劣り、6重量部より多いと耐熱老化性が低下する。

[0019]

レゾルシン系樹脂 (C) としては、レゾルシンまたはレゾルシン誘導体を含む 樹脂が用いられる。レゾルシン誘導体としては、たとえば、変性レゾルシンホルムアルデヒド樹脂があげられる。市販品としては、たとえば、インドスペック製のペナコライト (商標) 樹脂 B - 18 - S、B - 20、住友化学工業 (株) 製のスミカノール (商標) 620、ユニロイヤル製のR - 6、スケネクタディー化学 製のSRF1501、アッシュランド化学製のArofene (商標) 7209 などがあげられる。また、レゾルシンとしては、住友化学工業 (株) 製のレゾルシノールなどがあげられる。

[0020]

メチレン基を供与し得る化合物(D)としては、たとえば、ヘキサメチレンテトラミン、ヘキサメトキシメチロールメラミンおよびそれらの誘導体、アザーディオキサービシクロオクタン、パラホルムアルデヒドなどが用いられる。市販品としては、たとえば、バイエル製のCohedur(商標)A、アメリカンサイアナミッド製のサイレッツ(商標)966、964、住友化学工業(株)製のスミカノール(商標)507、ユニロイヤル製のM-3などがあげられる。

[0021]

レゾルシン系樹脂 (C) およびメチレン基を供与し得る化合物 (D) は、ゴム成分 (A) 100重量部に対して、それぞれ $0.5 \sim 2$ 重量部配合される。好ましくは、 $0.75 \sim 1.8$ 重量部配合され、より好ましくは、 $0.75 \sim 1.5$ 重量部配合される。0.5 重量部未満では、充分な発熱性、剛性、接着性が得られず、2 重量部をこえると硬化が著しく、破断伸び性能が劣る。

[0022]

コバルト金属塩(E)としては、たとえば、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、オレイン酸コバルト、マレイン酸コバルトなどの有機酸コバルトなどが用いられる。

[0023]

本発明のゴム組成物は、コバルト金属塩としてコバルト金属をゴム成分(A) 100重量部に対して0.05~0.2重量部、とくには0.1~0.18重量 部含むことが好ましい。0.05重量部より少ないと接着性が劣る傾向がある。また0.2重量部をこえて添加しても性能のさらなる改善は認められず、コストも高くなる。

[0024]

さらに、本発明のゴム組成物は、(F)カーボンブラックを含むことができる。カーボンブラック(F)としては、ヨウ素吸着量が70~120(g/kg)

、ジブチルフタレート(DBP)吸油量が $70\sim125$ (10^{-5} m 3 /kg)であるタイプが好ましく用いられる。カーボンブラックのヨウ素吸着量は、より好ましくは $75\sim120$ (g/kg)、DBP吸油量は、より好ましくは $70\sim115$ (10^{-5} m 3 /kg)である。ヨウ素吸着量が70より低いと補強性が低く、破断伸び性能が劣る傾向があり、120をこえると発熱性が高くなる傾向がある。また、DBP給油量が70未満では剛性が不足する傾向があり、125をこえると破断伸び性能が劣る傾向がある。

[0025]

カーボンブラック (F) は、ゴム成分100重量部に対して50~70重量部 、とくには55~65重量部含まれることが好ましい。50重量部より少ないと 剛性が不足する傾向があり、70重量部より多いと発熱性が高く、破断伸び性能 が低下する傾向がある。

[0026]

本発明の空気入りタイヤは、本発明のゴム組成物をブレーカーエッジに用いたものである。本発明の空気入りタイヤは、たとえば、本発明のゴム組成物を厚さ1mm、幅4mmのストリップとし、図1に示すように、2番ブレーカーエッジと3番ブレーカーエッジの間(2,3間ストリップ1)、および、ブレーカーエッジ部(ブレーカーエッジストリップ2)に配することによって製造することができる。なお、2,3間ストリップは、ブレーカー端部の歪みを和らげ、耐久性を向上させるために配置されるものである。ブレーカーエッジストリップは、主に2番ブレーカーと3番ブレーカーの端部に配置され、スチールブレーカー端部のゴムとの接着性を確保して、かつ、ブレーカー端部の歪みを和らげる目的で使用されるものである。

[0027]

【実施例】

以下に実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらのみに 制限されるものではない。

[0028]

以下に実施例および比較例で用いた材料を示す。なお、カーボンブラックにつ

いては、表1に記載のものを用いた。

レゾルシン系樹脂1:住友化学(株)製のスミカノール620

レゾルシン系樹脂 2 :住友化学 (株) 製のRSM (レゾルシン約60%、脂肪酸約40%)

メチレン基を供与し得る化合物 1:住友化学(株)製のスミカノール 5 0 7 (メ チレン基を有する物質約 5 0 %とシリカおよびオイルの混合物)

メチレン基を供与し得る化合物 2 : 大内新興化学 (株) 製のノクセラーH (ヘキサメチレンテトラミン)

コバルト金属塩:DIC製のステアリン酸コバルト (コバルト元素10%含有)

老化防止剤:精工化学(株)製のオゾノン6C

亜鉛華:東邦亜鉛(株)製の銀嶺R

硫黄:鶴見化学(株)製の硫黄

加硫促進剤:大内新興化学 (株) 製のノクセラーD Z (N, N'ジシクロヘキシルー 2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド)

[0029]

【表1】

表 1

·	製造元	品名	ョウ素 吸着量 (g/kg)	DBP 吸油量 (10 ⁻⁵ m³/kg)
カーボンブラック1	三菱化学(株)製	ダイアブラック LH(N326)	84	74
カーボンブラック2	三菱化学(株)製	ダイアブラック LI(N219)	107	78
カーボンブラック3	三菱化学(株)製	ダイアブラック I(N220)	118	114
カーボンブラック4	昭和キャボット(株)	ショウブラック N351	73	125
カーボンブラック5	東海カーボン(株)製	シースト9 (N110)	138	115

[0030]

実施例1~24および比較例1~7

(製造方法)

表2に示すベース配合と、表3~5に示す配合から硫黄、加硫促進剤を除いた配合を、バンバリーミキサーを用いて約150℃で5分間混練りした。そののち、得られたゴム組成物に硫黄および加硫促進剤を加えて2軸オープンロールを用いて約80℃で5分間練り込んだ。

[0031]

得られたブレーカーエッジ用ゴム組成物を成型し、150℃、30分間、20 kgfの条件にて加硫を行ない、11R22.5のトラック用タイヤを製造した

[0032]

【表 2】

表 2

ベース配合	(重量部)
NR	100
老化防止剤	2
酸化亜鉛	1 0
加硫促進剤	0.8

[0033]

(試験方法)

(1) 粘弹性試験、(発熱性(損失正接)、弾性率(剛性))

調製した新品タイヤのブレーカーエッジ用ゴム組成物から試験片を作製し、(株)岩本製作所製の粘弾性スペクトロメータを用いて、周波数 $10\,\mathrm{Hz}$ 、動 ϖ 1. $0\,\mathrm{Mo}$ 2. の後件下で $6\,\mathrm{O}$ 2. の損失正接(t 2. の測定および弾性率(複素弾性率 E 3. の測定を行なった。

[0034]

損失正接は、比較例 1×100 として指数の逆数で示した。数値が大きいほど $\tan n - \delta$ が低く、発熱性が低く、性能が良好であることを示している。指数が

100以上であれば、発熱性が低い。

[0035]

一方、弾性率も比較例1の数値を100として指数で示した。指数が高いほど 剛性が高いことを示す。指数が100以上であれば剛性が高い。

[0036]

(2) 引張試験(破断伸び試験)

調製した新品タイヤのブレーカーエッジ用ゴム組成物から試験片を作製し、JIS-K6251に準じて3号ダンベルを用いて引張試験を実施し、破断伸びEB(%)を測定した。比較例1を100として指数で表し、数値が大きいほど破断伸びに優れ、耐バースト性能に優れると考えられる。指数が90以上であれば破断伸びに優れる。

[0037]

(3)接着試験

調製した新品タイヤのブレーカーエッジ部をサンプリングして2番ブレーカーと3番ブレーカー間の接着試験を実施し、スチールコードとゴム間の接着レベルを判断した。基本的に試験は、サンプル形状を除いてJIS K6256に準じた。剥離面の外観の評価を5点法で実施した。4点以上であれば、接着性に優れる。

5点:全く界面剥離がなく、すべてゴムの凝集破壊。

4点:ごく一部スチールコード面が界面剥離し、露出しているが、耐久性の問題はない。

3点:一部スチールコード面が界面剥離し露出しており、新品としては不充分なレベル。

2点:界面剥離面が多く、耐久性に問題あり。

1点:全く接着されていない。

[0038]

(4) タイヤでの試験

新品タイヤを10トントラックに装着して30万km走行させたのちに、前述の弾性率、破断伸び試験、および接着試験と同様の試験を実施した。弾性率は、

指数130以下であれば剛性が高く、破断伸びは、指数70以上であれば破断伸びに優れる。さらに、弾性率は新品時の1.4倍以下が好ましく、破断伸びは新品時の0.7倍以上が好ましい。接着性は、3点以上であれば接着性に優れる。

[0039]

【表3】

က

表

比較例比較例実施例実施例実施例比較例 3 4 5 6 7 5	09 09 09 09 09 09					2.5 1 1 1 1 1 1		5 0.25 0.5 1 2 2.5		$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$	5 5 5 5 5	14 103 105 108 112 118	124 104 107 109 114 119	89 97 97 96 92 87	5 4 5 5 5 4	42 120 117 115 117 129	68 67 70 87 75 68	5 4 5 4 5 5
実施例比 4	09		-	1	<u>.</u> 	2 2		1.5	-	1	5	112 1	118	94	5	124 1	72 (5
実施例 <u>実</u>	09	1	1		1	1.5	1	1.5		1	5	111	112	96	5	117	73	5
実施例 2	09	1			1	1	1	1.5	-	1	5	110	110	97	5	112	62	5
実施例 1	09	1	1		1	0.5		1.5	-	1	5	106	107	86	5	112	78	5
比較例比較例 1	9	1		1		0.25		1.5	-	-1	5	104	103	100	5	125	69	5
比較例	09			1		0	1	0		-	5	100	100	100	4	140	65	က
	カーホンフ・ラック1 N326	カーホンフ・ラック2 N219	カーホンフラック3 N220	ma カーホンフ・ラック4 N351	点 カーボンブラック5 N110	重 レゾルシン系樹脂1	量レゾルシン系樹脂2	が メチレン基を供与し得る化合物1	メチレン基を供与し得る化合物2	コバル金属塩(10%含有)	强	新 発熱性	品 弹性率	な影争が	性接着試験	走開性率	後破断伸び	物權者試験

[0040]

【表4】

マ

表

|実施例|実施例||実施例||実施例||実施例||実施例 124 122 15 98 62 75 Ŋ Ŋ 4 117 102 14 2 ĸ 90 70 S S 100 114 13 50 S S വ 114 12 1.5 45 94 121 S 92 വ ည 118 9 95 വ 5 Ŋ 105 109 112 10 9 97 ഹ 2 വ | 実施例||実施例|| | 8 | 9 | 102 107 9 92 72 വ S \mathbf{c} 108 102 109 9 1.5 107 89 S 2 2 ゲレン基を供与し得る化合物2 メルン基を供与し得る化合物」 コバル金属塩(10%含有) カーホンフ・ラック1 N326 ーホンプラック2 N219 カーホ'ンフ'ラック3 N220 カーボンプラック5 N110 ーボンファック4 N351 レゾルシン系樹脂2 ゾルシン系樹脂1 破断伸び 破断伸び 接着試験 接着試験 單性率 発熱性 彈性率 硫黄 配合重量部 举品時物性 走行後の物性

[0041]

【表 5】

 \mathbf{c}

表

[0042]

実施例1~7および比較例1~5の結果から、特定量のレゾルシン系樹脂およ

びメチレン基を供与し得る化合物を添加することによって、発熱性が低下し、弾性率、接着性が向上し、とりわけ走行後の弾性率上昇の抑制、破断伸び性能の低下を抑制する効果が大きいことがわかる。

[0043]

レゾルシン系樹脂およびメチレン基を供与し得る化合物の量としては、各々 0 . 5~2重量部が望ましい。 0 . 5重量部より少ないと発熱性、物性変化抑制が不充分であり、2重量部より多いと破断伸び性能が低下した。

[0044]

実施例2、16~17および比較例6~7の結果から、硫黄の配合量としては、4~6重量部が望ましいことがわかる。4重量部より少ないと発熱性が高く、接着性も劣り、6重量部より多いと耐熱性が劣り、とくに走行後の破断伸び性能が低下し、弾性率も上昇した。

[0045]

実施例2、12~15の結果から、カーボンブラックの配合量としては50~70重量部が望ましいことがわかる。50重量部より少ないと剛性が不足し、70重量部より多いと発熱性が高く、破断伸び性能が低下した。

[0046]

また、実施例 2、8~11の結果から、カーボンブラックとしてはヨウ素吸着量が 70~120(g/kg)、DBP吸油量が 70~125(10 – 5 m 3 / kg)であるタイプが望ましいことがわかる。ヨウ素吸着量が 70 より低いと補強性が低く、破断伸び性能が劣り、120 をこえると発熱性が高くなった。また、DBP吸油量が 70 以下であると剛性が不足し、125 をこえると破断伸び性能が劣った。

[0047]

実施例2、18~19の結果から、レゾルシン系樹脂およびメチレン基を供与 し得る化合物としては、いずれのタイプを用いても同様の性能が認められること がわかる。

[0048]

実施例2、20~24の結果から、コバルトの量は、0.05重量部以上が好

ましいことがわかる。0.05重量部より少ないと接着性が劣った。また、0.2重量部をこえて添加しても、性能のさらなる改善は認められず、コストも高くなり望ましくないことがわかった。

[0049]

【発明の効果】

本発明のゴム組成物は、発熱性が低く、弾性率および接着性に優れ、とりわけ 走行後の弾性率上昇の抑制、破断伸び性能の低下を抑制する効果が大きく、ブレ ーカーエッジゴムとして耐久性に優れるものである。

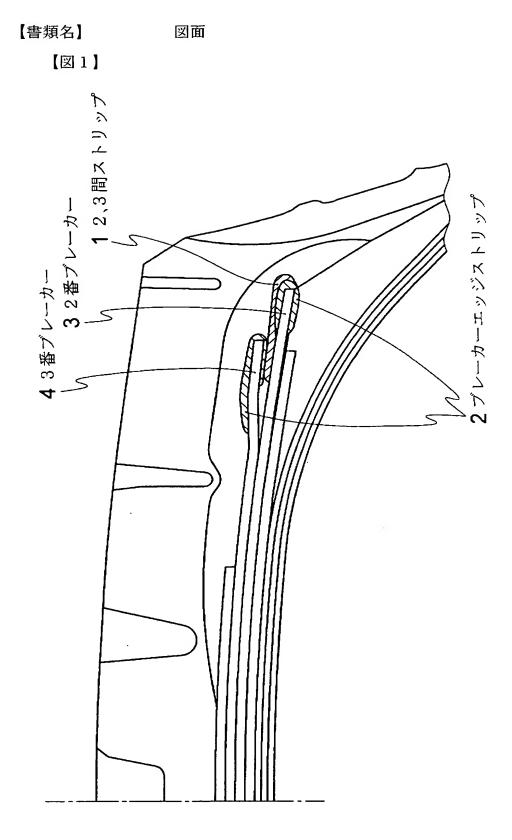
【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の空気入りタイヤにおけるストリップの配置を説明するための図である

【符号の説明】

- 1 2, 3間ストリップ
- 2 ブレーカーエッジストリップ
- 3 2番ブレーカー
- 4 3番ブレーカー



ページ: 1/E

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 熱疲労による弾性率の上昇が少なく、物性変化が抑制され、耐久性が 大幅に改善されたゴム組成物、および、そのようなゴム組成物からなるブレーカ ーエッジを有する空気入りタイヤを提供する。

【解決手段】 (A) 天然ゴムおよび/またはイソプレンゴムを主成分とするゴム成分 100 重量部、(B) 硫黄 $4\sim6$ 重量部、(C) レゾルシンまたはその誘導体を含む樹脂 $0.5\sim2.0$ 重量部、(D) メチレン基を供与し得る化合物 $0.5\sim2.0$ 重量部、および (E) コバルト金属塩からなるゴム組成物、ならびに、ブレーカーエッジ部に、そのようなゴム組成物からなるストリップを配する空気入りタイヤ。

【選択図】

図 1

特願2003-008264

出願人履歴情報

識別番号

[000183233]

1. 変更年月日 [変更理由]

住所氏名

1994年 8月17日

住所変更

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号

住友ゴム工業株式会社